



PCT/FR2004/002580

|                   |
|-------------------|
| REC'D 17 DEC 2004 |
| WIPO              |
| PCT               |

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 05 OCT. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

### BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bts, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



1er dépôt

26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

INPI Indigo 0 825 83 85 87

0.15 € TTC/mm

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

LIEU 16 OCT 2003

75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0312086

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

16 OCT. 2003

Vos références pour ce dossier  
( facultatif ) 240964 D21479 MAA

Confirmation d'un dépôt par télécopie

 N° attribué par l'INPI à la télécopie

## 2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet



Demande de certificat d'utilité



Demande divisionnaire



Demande de brevet initiale



ou demande de certificat d'utilité initiale



Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale

Date 

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

Date 

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

Date 

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

## 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Procédé d'obtention d'un matériau composite ferroélectrique

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ  
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE  
LA DATE DE DÉPÔT D'UNE  
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation FRANCE

Date 13 10 2003 N° 0311963

Pays ou organisation

Date N°

Pays ou organisation

Date N°

 S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

## 5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)

 Personne morale Personne physique

Nom ou dénomination sociale

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
(CNRS)

Prénoms

ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACTÈRE SCIENTIFIQUE ET

Forme juridique

304981310

ECINSREN

Code APE-NAF

3, rue Michel Ange 75016 PARIS

Domicile ou siège

Rue

Code postal et ville

Code postal et ville

Pays

Pays

Nationalité

FRANCE

N° de téléphone ( facultatif )

Française

Adresse électronique ( facultatif )

N° de télécopie ( facultatif )

 S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »

N° 11354\*03

BR1

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 1/2

Cet Imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 0 W / 030103

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

page 2/2

**BR2**

Réervé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

16 OCT 2003

LIEU 75 INPI PARIS

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

0312086

DB 540 W / 030103

**6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)**

|   |                      |                      |
|---|----------------------|----------------------|
| Nom   | 240964 MAA           |                      |
| Prénom  |                      |                      |
| Cabinet ou Société                                | Cabinet REGIMBEAU    |                      |
| N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel |                      |                      |
| Adresse   | Rue                  | 20, rue de Chazelles |
|   | Code postal et ville | 75847 PARIS CEDEX 17 |
|   | Pays                 |                      |
| N ° de téléphone (facultatif)                     | 01 44 29 35 00       |                      |
| N ° de télécopie (facultatif)                     | 01 44 29 35 99       |                      |
| Adresse électronique (facultatif)                 | info@regimbeau.fr    |                      |

**7 INVENTEUR (S)**

|  |   |
|--|---|
| Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes. | <input type="checkbox"/> Oui  |
|  | <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s) |

**8 RAPPORT DE RECHERCHE**

|   |  |
|---|--|
| Établissement immédiat ou établissement différé         | <input checked="" type="checkbox"/>  |
| <input type="checkbox"/>                                |  |
| Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) | Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt |
| <input type="checkbox"/> Oui                            |  |
| <input type="checkbox"/> Non                            |  |

**9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

|  |   |
|--|---|
|  | Uniquement pour les personnes physiques |
| <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)  |   |
| <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG |   |

**10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS**

|   |
|---|
| <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences |
|---|

Le support électronique de données est joint

La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes

**11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE**  
(Nom et qualité du signataire)

  
Christian TEXIER

92-1234

**VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI**



L'invention concerne le domaine des matériaux diélectriques entrant notamment dans la constitution de composants microélectroniques haute fréquence, tels que condensateurs, résonateurs, filtres accordables, lignes de propagation, déphasateurs, etc. ainsi que dans les antennes radar.

L'invention s'applique notamment aux composants présents dans les systèmes de télécommunication dont la fonction est l'émission, la réception et le filtrage des signaux.

Les matériaux utilisés sont généralement des matériaux composites 10 comprenant un composé ferroélectrique et au moins un composé diélectrique à faibles pertes, généralement sous la forme d'un oxyde. La présence d'un composé diélectrique à faibles pertes améliore les propriétés électroniques du matériau ferroélectrique.

Ces matériaux peuvent être obtenus par des procédés céramiques 15 classiques consistant à mélanger des poudres contenant une phase ferroélectrique et une phase diélectrique à faibles pertes. On pourra à cet égard se référer aux publications suivantes :

Alberta E. F., Guo R., Bhalla A. S., « Novel BST:MgTiO<sub>3</sub> composites for frequency agile applications », Ferroelectrics, 2002, vol.268, p.169-174, 20 ce document divulgue un matériau composite obtenu par mélange puis frittage de Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) avec du MgTiO<sub>3</sub> (MT).

Xiong Z. X., Zhou X. J., Zen, W. Z., Baba-Khishi K. Z., Chen S. T., « Development of ferroelectric ceramics with high Dielectric constant and low dissipation factor for high-voltage capacitors », ce document divulgue 25 un matériau composite formé à partir de BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub> et BaSnO<sub>3</sub> dopés avec MnSiO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>(SnO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> et ZnO.

Certaines techniques d'obtention de ces matériaux consistent à former des particules de type « cœur-écorce ». Ces particules sont formées par enrobage de grains d'un composé ferroélectrique par une couche mince 30 généralement de diélectrique. Elles sont ensuite frittées pour former un matériau dense.

Les techniques d'enrobage mises en oeuvre peuvent être des techniques d'enrobage par voie sol-gel. On pourra à cet égard se référer aux publications suivantes :

5 Liu X., Shin W.Y., Shih W.H., « Effects of copper coating on the crystalline structure of the fine barium titanate particles », Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80 (11), p.2781-2788, ce document divulgue une technique d'enrobage de particules de  $\text{BaTiO}_3$  par une couche de cuivre,

10 Harkulich T. M., Magder J., Vukasovich M. S., Lockhart R. J. « Ferroelectrics of ultrafine particle size: II, grain growth inhibition studies », Journal of the American Ceramic Society, 1966, 49(6), 295-9, ce document divulgue une technique d'enrobage de particules de  $\text{BaTiO}_3$  par une couche d'oxyde de tantale,

15 Huber C., Treguer-Delapierre M., Elissalde C., Weill F., Maglione M., « New application of the core-shell concept to ferroelectric nanopowder », Journal of Materials Chemistry, 2003, 13, p. 650-653, ce document divulgue des particules nanométriques de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  enrobées par une couche de silice ( $\text{SiO}_2$ ),

20 Yue Z., Wang X., Zhang L., Yao X., « Temperature stable  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  - based composite ceramics prepared by particle-coating method », Journal of materials science letters, 1997, 16(6), p. 1354-1356, ce document divulgue des particules de céramique composite à base de  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  enrobées d'une couche mince vitreuse de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .

25 Lors de l'étape de frittage, la couche d'enrobage (écorce) qui entoure chaque particule ferroélectrique (cœur) empêche la croissance de ces particules. En effet, la couche d'enrobage isole les particules ferroélectriques les unes des autres et les empêche de se regrouper pour former des particules de plus grande taille. Les techniques d'enrobage permettent donc de mieux contrôler la taille des grains dans le matériau 30 final et d'obtenir une répartition homogène des grains.

Les étapes d'enrobage et de frittage conduisent à l'obtention d'un matériau composite dense formé de particules ferroélectriques enrobées dans une matrice continue de composé diélectrique.

Les propriétés électroniques recherchées sont une permittivité diélectrique et une accordabilité similaires à celles du composé ferroélectrique et une diminution de la sensibilité thermique et des pertes diélectriques. L'accordabilité est définie comme la variation relative de la permittivité du matériau en fonction du champ appliqué au matériau.

5 permittivité du matériau en fonction du champ appliqué au matériau.  
Un but de l'invention est de fournir une technique d'obtention d'un matériau composite diélectrique comprenant au moins un composé ferroélectrique et au moins un composé diélectrique à faibles pertes, permettant de contrôler de manière précise la structure du matériau  
10 composite obtenu.

Le contrôle de la structure du matériau composite permet la réalisation de composants agiles en fréquence. Le caractère agile du composant réside dans la possibilité de modifier sa réponse fréquentielle par le biais d'un champ électrique qui lui est appliqué.

15 A cet effet l'invention propose un procédé d'obtention d'un matériau composite ferroélectrique, comprenant les étapes consistant à :  
- enrober des particules d'un composé ferroélectrique d'une couche d'un composé diélectrique,  
- former un matériau composite dense par frittage des particules  
20 enrobées.

caractérisé en ce que l'étape d'enrobage comprend une mise en contact des particules du composé ferroélectrique avec un fluide contenant au moins un solvant et un précurseur du composé diélectrique, le fluide étant maintenu sous pression.

25 Dans le cadre de l'invention, on considère que le fluide contenant le solvant et le précurseur est sous pression lorsqu'il est maintenu à une pression supérieure à environ 10 bar (soit  $10^6$  Pa).

De préférence, le fluide est maintenu à une température supérieure à 10°C.

30 De préférence, le fluide est maintenu à des conditions de température et de pression supercritiques.

Les conditions de température et de pression supercritiques sont définies par rapport à la pression et à la température au point critique du

fluide sous forme pure ou de mélange. On considère que la température et la pression critique de ce fluide sont égales à la température et à la pression critique du solvant majoritaire.

La détermination des conditions de l'étape d'enrobage des 5 particules du composé ferroélectrique en milieu fluide supercritique sous pression permet de contrôler avec précision les paramètres structurels du matériau final obtenu, et notamment l'épaisseur de la couche d'enrobage obtenue.

L'étape d'enrobage des particules du composé ferroélectrique sous 10 pression conduit à l'obtention de particules enrobées dont la couche d'enrobage diélectrique est particulièrement « propre », c'est à dire contenant peu de radicaux résiduels en comparaison avec les techniques d'enrobage de l'art antérieur.

En outre, l'étape d'enrobage sous pression favorise l'étape 15 ultérieure de frittage. En effet, dans le procédé de l'invention, l'étape d'enrobage conduit à l'obtention non seulement de particules enrobées (particules de type II) mais également de particules nanostructurées formées exclusivement du matériau d'enrobage (particules de type I). Lors de l'étape de frittage, ces particules de type I se repartissent dans les 20 interstices formés entre les particules enrobées.

L'expression « nanostructuré » définit un assemblage de particules de taille nanométrique, c'est à dire présentant des dimensions de l'ordre de quelques nanomètres.

Grâce à la présence de ces particules de type I et de la couche 25 d'enrobage des particules de type II, il est possible d'obtenir un matériau composite final dense en appliquant une pression et/ou une température de frittage moins élevées que dans les procédés de l'art antérieur.

Le composé ferroélectrique utilisé peut être choisi parmi les matériaux suivants : PbTiO<sub>3</sub>, PZT, PMN, LiNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, KTN, BaTiO<sub>3</sub>, 30 BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>.

Les particules de composé ferroélectrique sont par exemple constituées des matériaux suivants : Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) avec x compris entre 0 et 1, ou BaTiO<sub>3</sub>.

Le matériau diélectrique d'enrobage peut être choisi notamment parmi les oxydes suivants :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Grâce au procédé de l'invention, des nitrures peuvent également être utilisés pour l'enrobage. L'enrobage par des nitrures n'était pas possible avec les techniques d'enrobage par voie sol-gel de l'art antérieur (qui ne permettent qu'un enrobage par des oxydes).

Le précurseur du composé diélectrique peut être choisi dans la famille des sels, des acétates, acétyle acétonates, alcoxydes et plus généralement dans la famille des complexes métalliques et organométalliques.

Le solvant utilisé peut avantageusement être du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  (dans le cas d'un enrobage aux oxydes) ou encore de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  (dans le cas d'un enrobage aux nitrures).

Le solvant peut également être choisi parmi les alcools, l'eau et leurs mélanges.

Dans une mise en œuvre de l'invention, le procédé comprend en outre une étape préalable de synthèse des particules de composé ferroélectrique, cette synthèse étant réalisée sous pression. En outre, la synthèse des particules peut être réalisée à une température supérieure à 10°C.

De préférence, la synthèse est réalisée dans des conditions de température et de pression supercritiques.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir un matériau composite final formé de particules ferroélectriques enrobées dans une matrice d'un composé diélectrique, dans lequel la matrice de composé diélectrique est formée de particules dont la taille peut varier en fonction de la température de frittage du nanomètre à quelques millimètres.

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront encore de la description qui suit, laquelle est purement illustrative et non limitative et doit être lue en regard des figures annexées parmi lesquelles :

- la figure 1 représente schématiquement un exemple d'installation permettant de mettre en œuvre l'étape d'enrobage du procédé de l'invention,
- la figure 2 est une image obtenue par microscopie électronique à balayage de particules de  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  (BST) micrométriques avant enrobage,
- les figures 3A et 3B sont des images obtenues par microscopie électronique à balayage de particules de BST enrobées d'alumine obtenues respectivement en électrons secondaires (contraste topographique) et en électron rétrodiffusés (contraste chimique),
- la figure 4 est un diagramme représentant le profil de composition chimique d'une particule de BST enrobée d'alumine,
- la figure 5 est une image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une coupe de matériau composite obtenu par frittage des particules de BST enrobées,
- la figure 6A représente l'évolution de la capacité de particules de BST enrobées avant frittage en fonction de la température et de la fréquence du signal qui leur est appliqué et la figure 6B représente l'évolution de la permittivité  $\epsilon'$  d'une céramique de BST ne contenant pas d'alumine en fonction de la température et de la fréquence du signal qui lui est appliqué,
- la figure 7 représente l'évolution de la permittivité du matériau composite obtenu par frittage des particules de BST enrobées,
- les figures 8A et 8B représentent dans un diagramme tridimensionnel les variations du coefficient de pertes diélectriques  $\tan\delta$  respectivement pour une céramique classique de BST et pour le matériau composite BST/alumine fritté en fonction de la température et de la fréquence appliquée,
- la figure 9 représente dans un diagramme tridimensionnel les variations de l'accordabilité du matériau composite BST/alumine fritté en fonction de la température et du champ électrique appliqué, pour une fréquence de 100 kHz,

- la figure 10 représente les variations du coefficient de perte diélectrique  $\tan\delta$  du matériau composite BST/alumine en fonction du champ électrique, pour différentes fréquences appliquées.

L'installation de la figure 1 permet de synthétiser des particules de 5  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$  (BST) micrométriques enrobées d'une couche nanostructurée d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'installation comprend les éléments suivants :

- un réacteur de dépôt 1 présentant un volume intérieur de 26,5 cm<sup>3</sup>,
- 10 - une bonbonne 2 contenant du solvant sous forme de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , et relié par un conduit d'alimentation au réacteur 1,
- un cryostat 3 permettant de réguler la température du  $\text{CO}_2$  injecté par une pompe haute pression 4 alimentant le réacteur 1,
- la pompe haute pression 4,
- 15 - un enroulement chauffant 5 disposé autour du réacteur de dépôt 1,
- un appareil de régulation 6 de l'élément chauffant 5,
- un capteur de pression 7 permettant de mesurer la pression dans le réacteur de dépôt 1,
- 20 - un organe de sécurité 8 sous la forme d'un disque de rupture apte à libérer la pression en cas de montée trop importante de la pression dans le réacteur,
- une vanne 9 de dépressurisation du réacteur 1.

La poudre micrométrique de BST destinée à être enrobée peut être observée sur la figure 2. Un mélange contenant 300 mg de poudre de BST obtenu par voie céramique, 240 mg d'acétylacétonate d'aluminium et 4,5 mL d'éthanol absolu  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  est introduit dans le réacteur de dépôt 1. La pompe haute pression 4 est ensuite activée de manière à faire pénétrer dans le réacteur de dépôt 1 du  $\text{CO}_2$  en provenance de la bonbonne 2 de 30 manière à obtenir une proportion de  $\text{CO}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  de 80/20 molaire dans le réacteur. Le  $\text{CO}_2$  est maintenu à une température de 20°C par le cryostat 3.

Le réacteur est ensuite chauffé jusqu'à une température de 200°C par l'enroulement chauffant 5, la température de l'élément chauffant étant régulée par l'appareil de régulation 6. Le chauffage à 200°C induit une augmentation de la pression dans le réacteur de dépôt 1. La pression 5 mesurée par le capteur de pression 7 est sensiblement égale à 20MPa.

Le mélange réactionnel est maintenu dans ces conditions de température et de pression supercritiques pendant environ 1 heure.

On notera que l'enroulement chauffant 5 est disposé contre la partie supérieure du corps du réacteur 1 de manière à générer dans le réacteur un 10 gradient de température et ainsi une mise en mouvement des particules de BST à enrober.

Le réacteur de dépôt est ensuite dépressurisé jusqu'à la pression atmosphérique par actionnement de la vanne 9, le réacteur étant maintenu à la température de 200°C pendant la dépressurisation. Le réacteur est 15 ensuite refroidi à température ambiante.

La dépressurisation du réacteur conduit à une extraction totale du solvant.

Le matériau contenu dans le réacteur est alors constitué d'une poudre sèche et propre (qui peut être observée sur les figures 3A et 3B) 20 comprenant deux types de particules :

- une population de particules de type I constituée de particules sphériques d'alumine,
- une population de particules de type II constituée par des grains de BST enrobés d'alumine.

25 La détermination de la nature de ces deux types de particules a été validée par spectroscopie Auger. La décomposition de l'acétylacétonate d'aluminium précurseur induit la croissance de nanoparticules d'alumine (dimensions d'environ 5 à 200 nm) qui s'agrègent en particules sphériques d'alumine nanostructurées (formant ainsi les particules de type I) ou se 30 déposent à la surface des particules de BST sous forme d'une couche nanostructurée (particules de type II).

La figure 4 représente le profil de composition chimique d'une particule de BST enrobée d'alumine (particule de type II).

La poudre contenant les particules de BST enrobées est mise en forme par pressage uniaxial à 100 MPa pendant 1 minute et frittage à 1400°C pendant 2 heures, ce qui conduit à la formation d'un matériau composite ferroélectrique BST/alumine.

5 La figure 5 montre que le matériau composite obtenu est dense et constitué de grains de BST (zones claires) isolés les uns des autres par de l'alumine (zones foncées). La couche nanostructurée d'alumine empêche la croissance des grains de BST durant le frittage. En outre, les particules 10 d'alumine nanostructurées libèrent des particules de petite taille qui viennent combler les espaces entre les grains de BST. Il s'ensuit que la structure du matériau composite obtenu est particulièrement dense et présente peu de vides. Le fait que l'alumine se présente sous forme nanostructurée permet de diminuer la température de frittage (1400°C) par rapport à la température classique de frittage de l'alumine (1600°C).

15 Le contrôle des conditions de l'étape d'enrobage des particules de BST en milieu fluide supercritique permet de déterminer avec précision la structure du matériau composite final BST/alumine et notamment l'épaisseur de la couche d'enrobage d'alumine.

20 Les paramètres de l'étape d'enrobage sous fluide supercritique pouvant être modifiés pour ajuster les caractéristiques structurelles du matériau composite sont les suivants :

- pression dans le réacteur,
- température d'enrobage,
- concentration en précurseur,
- 25 - temps de séjour dans le réacteur,
- nature du solvant supercritique,
- ajout d'un co-solvant.

30 Ces paramètres peuvent être ajustés pour contrôler les caractéristiques du cœur de BST des particules enrobées (taille du cœur, morphologie, composition chimique, etc.), les caractéristiques de la coque d'alumine (caractéristiques de la nanostructure, composition chimique, etc.). Un tel ajustement des paramètres n'était pas possible avec les techniques d'enrobage de l'art antérieur.

L'étape de frittage influe également sur la structure finale du matériau composite. Les paramètres déterminants sont :

- la pression de frittage,
- la température de frittage,
- la durée de frittage.

5 - la durée de frittage.

Ces paramètres peuvent également être ajustés pour contrôler la cohésion de l'ensemble.

Les caractéristiques diélectriques de ce matériau composite déterminées par mesure d'impédance ont été comparées aux caractéristiques d'une céramique de BST ne contenant pas d'alumine frittée pendant 2 heures à 1400°C. Une amélioration des propriétés diélectriques du matériau BST/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peut être constatée par rapport au matériau BST seul. Ainsi, on observe :

15 - un élargissement du pic de permittivité et par conséquent une diminution de la sensibilité thermique du matériau sans déplacement du maximum de permittivité,

- de faibles pertes diélectriques  $\tan\delta$ ,
- une conservation des propriétés électriques jusqu'à des fréquences de quelques gigahertz, notamment ferroélectrique et non-linéaire de la poudre initiale de BST enrobé d'alumine,
- une accordabilité indépendante de la fréquence (pour une fréquence comprise sensiblement entre 100 hertz et 1 gigahertz) et un coefficient de pertes diélectriques  $\tan\delta$  indépendant du champ électrique appliqué au matériau.

25 La figure 6A représente l'évolution de la capacité C de particules de BST enrobées avant frittage en fonction de la fréquence qui leur est appliquée. La figure 6B représente l'évolution de la permittivité  $\epsilon'$  de la céramique de BST ne contenant pas d'alumine en fonction de la fréquence qui lui est appliquée. La poudre de BST enrobée, avant frittage, présente un  
30 maximum de capacité à 250K environ, quelque soit la fréquence qui lui est appliquée (figure 6A). La céramique de BST sans addition d'alumine présente une permittivité maximale à 285K (figure 6B). La permittivité

mesurée présente un pic très fin centré sur la température de Curie correspondant à la transition paraélectrique/ferroélectrique du BST.

Le matériau composite BST/alumine fritté (figure 7) présente un maximum de permittivité (ou de capacité) à la même température (250K) que la poudre de BST non frittée (figure 6), ce qui permet de mettre en évidence le fait que l'alumine empêche la croissance des grains de BST. Un second pic de permittivité observé à la température de 215K correspondant à la transition tétragonal/orthorombique du BST se retrouve également pour la poudre non frittée et pour le matériau composite BST/alumine fritté.

Une comparaison des figures 8A et 8B permet de mettre en évidence l'amélioration apportée par le matériau composite BST/alumine par rapport à une céramique de BST sans addition d'alumine, en terme de pertes diélectriques. La figure 8A représente les variations du coefficient de perte diélectrique  $\tan\delta$  pour une céramique classique de BST en fonction de la température et de la fréquence appliquée. La figure 8B représente les variations du coefficient de perte diélectrique  $\tan\delta$  pour le matériau composite BST/alumine fritté. Contrairement à une céramique de BST classique, le coefficient de pertes diélectriques  $\tan\delta$  du matériau composite BST/alumine varie peu en fonction de la température et de la fréquence. En outre, on peut observer sur la figure 8B, que le coefficient de perte est inférieur à 1% (limite requise pour les applications microélectroniques) sur une large zone de température et de fréquence (zone représentée en clair) et reste proche de cette limite (il atteint au maximum 2,5%) en dehors de cette zone (zone représentée en foncé).

La figure 9 représente les variations de l'accordabilité du matériau composite BST/alumine fritté en fonction de la température et du champ électrique appliqué, pour une fréquence de 100 kHz. L'accordabilité est définie comme la variation relative de la permittivité en fonction du champ appliqué. On observe sur cette figure que les propriétés non linéaires du BST sont également conservées dans le matériau BST/alumine fritté.

L'accordabilité du matériau composite BST/alumine atteint 2% à la température du maximum de permittivité (température de Curie) pour un champ électrique modeste de 0,8 kV/cm.

La figure 10 représente les variations du coefficient de pertes diélectriques  $\tan\delta$  du matériau composite BST/alumine en fonction du champ électrique appliqué au matériau, pour différentes fréquences de ce champ. Les mesures réalisées à 300K montrent que l'accordabilité est indépendante de la fréquence du champ pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 1MHz et que les pertes diélectriques ne dépendent pas du champ électrique appliqué.

L'accordabilité du matériau composite BST/alumine atteint 2% à la température du maximum de permittivité (température de Curie) pour un champ électrique modeste de 0,8 kV/cm.

La figure 10 représente les variations du coefficient de pertes diélectriques  $\tan\delta$  du matériau composite BST/alumine en fonction du champ électrique appliqué au matériau, pour différentes fréquences de ce champ. Les mesures réalisées à 300K montrent que l'accordabilité est indépendante de la fréquence du champ pour des fréquences comprises entre 100 Hz et 1MHz et que les pertes diélectriques ne dépendent pas du champ électrique appliqué.

Avantageusement, les particules de composé ferroélectrique présentent des dimensions de l'ordre de 5 nanomètres (nm) à 1 micromètre ( $\mu\text{m}$ ).

Avantageusement, la couche de composé diélectrique d'enrobage présente une épaisseur de l'ordre de 1 nanomètre (nm) à 10 micromètres ( $\mu\text{m}$ ).

REVENDICATIONS

1. Procédé d'obtention d'un matériau composite ferroélectrique, comprenant les étapes consistant à :
  - 5 - enrober des particules d'un composé ferroélectrique d'une couche d'un composé diélectrique,
  - former un matériau composite dense par frittage des particules enrobées, caractérisé en ce que l'étape d'enrobage comprend une mise en
  - 10 contact les particules du composé ferroélectrique avec un fluide contenant au moins un solvant et un précurseur du composé diélectrique, le fluide étant maintenu sous pression.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le fluide est maintenu à une température supérieure à 10°C.
- 15 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le fluide contenant le solvant et le précurseur est maintenu à des conditions de température et de pression supercritiques.
4. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape préalable de synthèse
- 20 des particules de composé ferroélectrique, cette synthèse étant réalisée sous pression.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la synthèse des particules est réalisée à une température supérieure à 10°C.
6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce
- 25 que la synthèse est réalisée dans des conditions de température et de pression supercritiques.
7. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que le composé ferroélectrique est choisi parmi les matériaux suivants : PbTiO<sub>3</sub>, PZT, PMN, LiNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, KTN, BaTiO<sub>3</sub>,
- 30 BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le composé ferroélectrique est du Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> ou BaTiO<sub>3</sub>.

9. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que le composé diélectrique est choisi parmi les oxydes ou les nitrures.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le 5 composé diélectrique est choisi parmi les oxydes suivants :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

11. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que le précurseur du matériau diélectrique est choisi dans la famille des sels, des complexes métalliques et organométalliques, 10 notamment dans la famille des acétates, acétyle acétonates ou alcoxydes.

12. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que le solvant comprend du  $\text{CO}_2$  ou du  $\text{NH}_3$

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les alcools, l'eau ou leur mélange.

14. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que les particules de composé ferroélectrique présentent 15 des dimensions de l'ordre de 5 nm à 1  $\mu\text{m}$ .

15. Procédé selon l'une des revendications qui précèdent, caractérisé en ce que la couche de composé diélectrique d'enrobage 20 présente une épaisseur de l'ordre de 1 nm à 10  $\mu\text{m}$ .

16. Matériau composite formé de particules ferroélectriques enrobées dans une matrice d'un composé diélectrique, caractérisé en ce que la matrice de composé diélectrique est formée de particules.

17. Matériau selon la revendication 16, caractérisé en ce que la 25 taille des particules formant la matrice est comprise entre 1 nanomètre et quelques millimètres.

18. Matériau selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que les particules ferroélectriques présentent des dimensions de l'ordre de 5 nanomètres à 1 micromètre.

30 19. Matériau selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que les particules ferroélectriques sont formées de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ .

20. Matériau selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en

ce que la matrice de composé diélectrique est formée de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

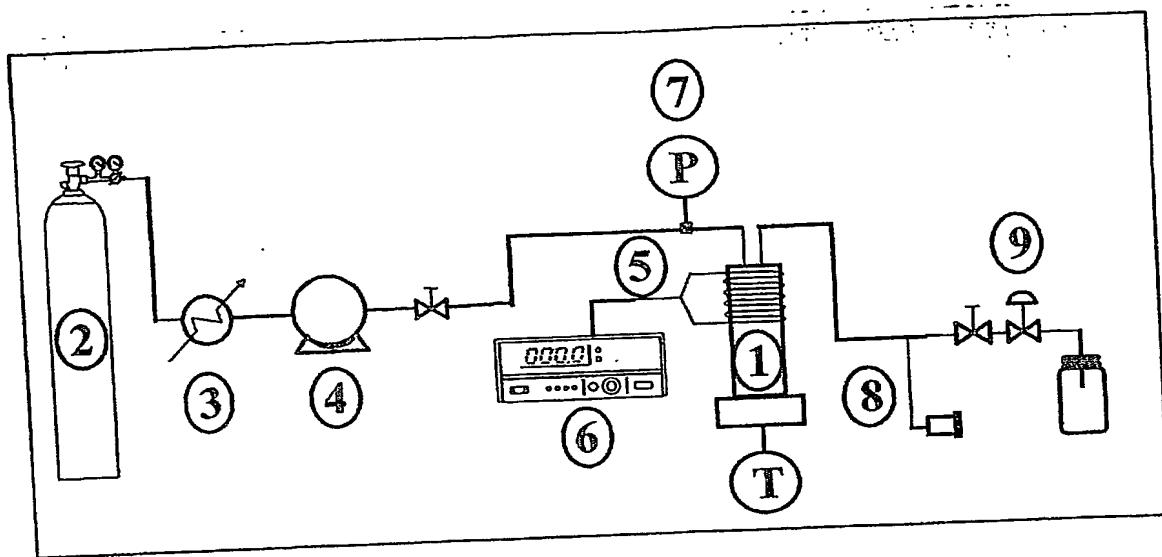


FIG-1

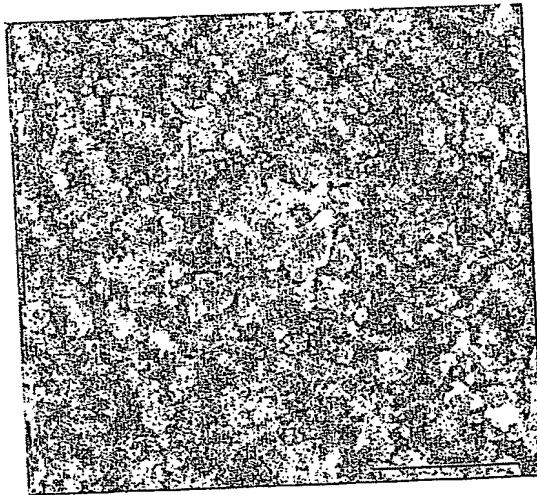


FIG-2

2/7

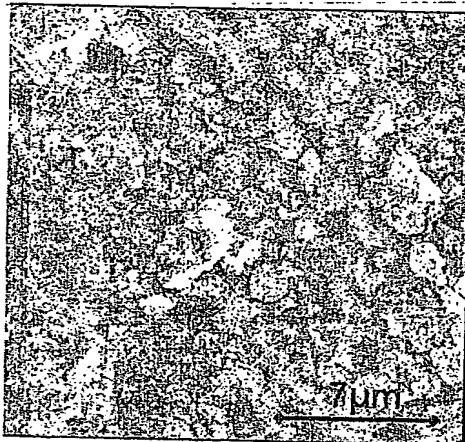


FIG-3A

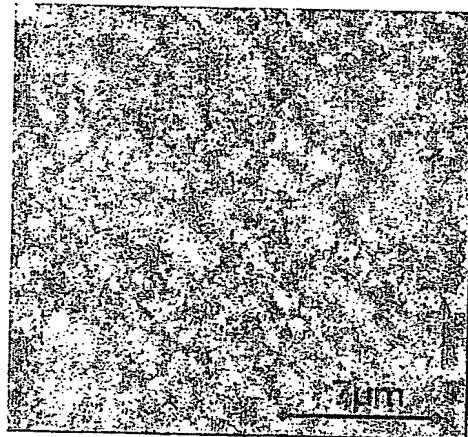


FIG-3B

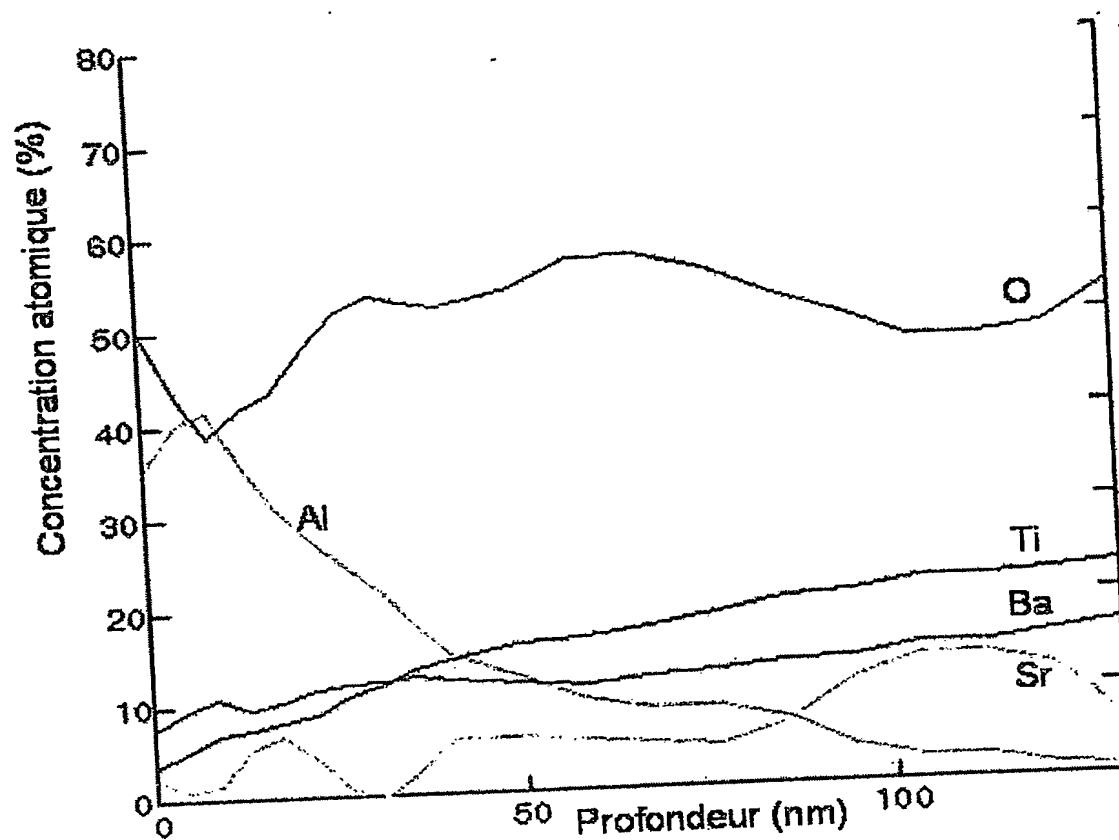


FIG-4

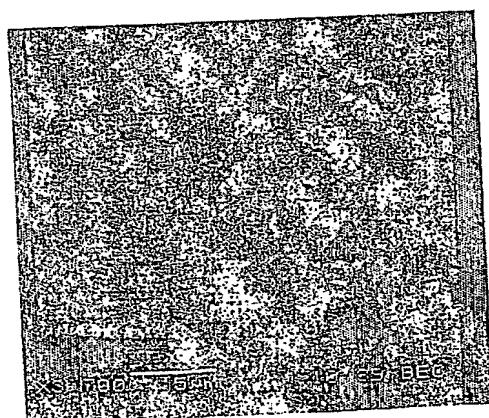


FIG-5

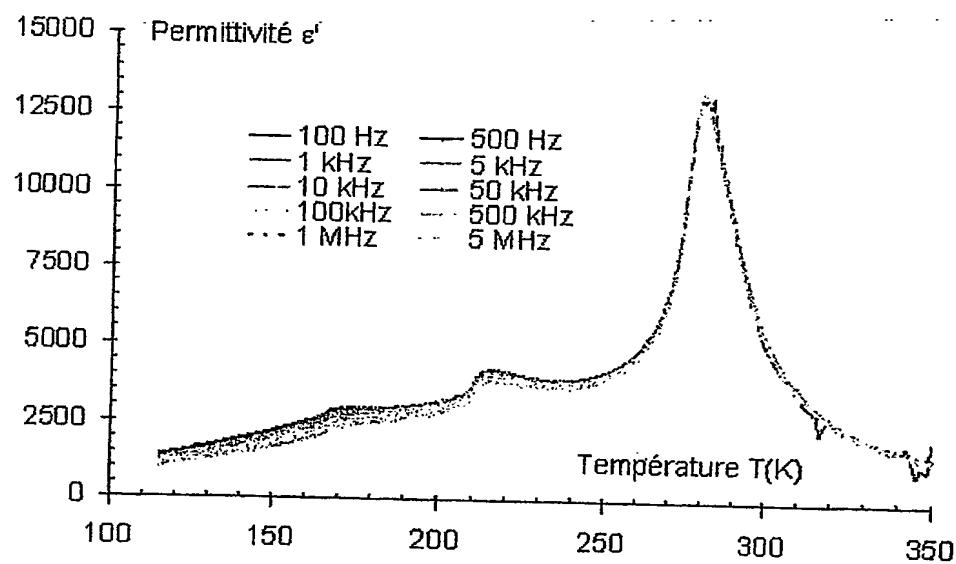
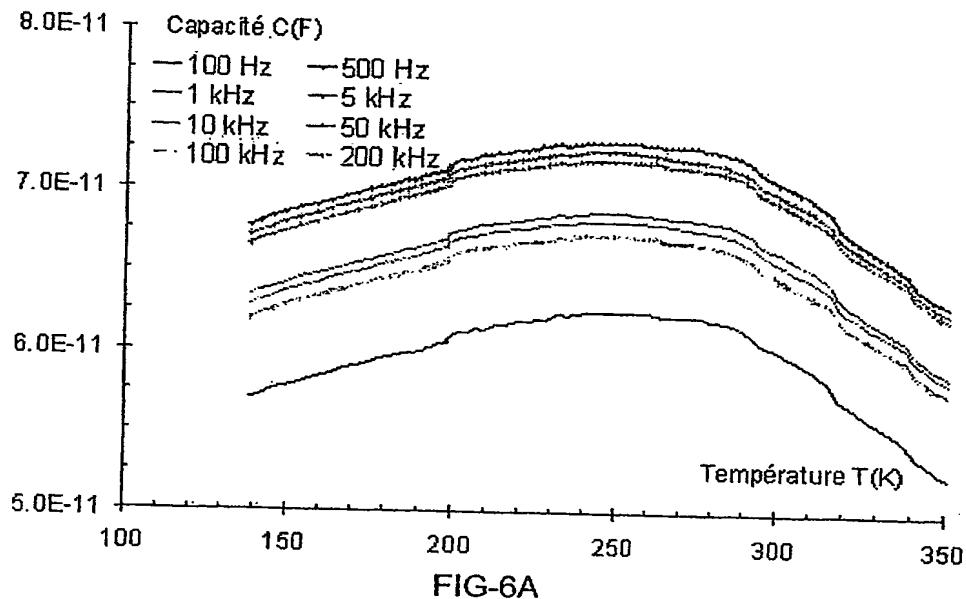


FIG-6B

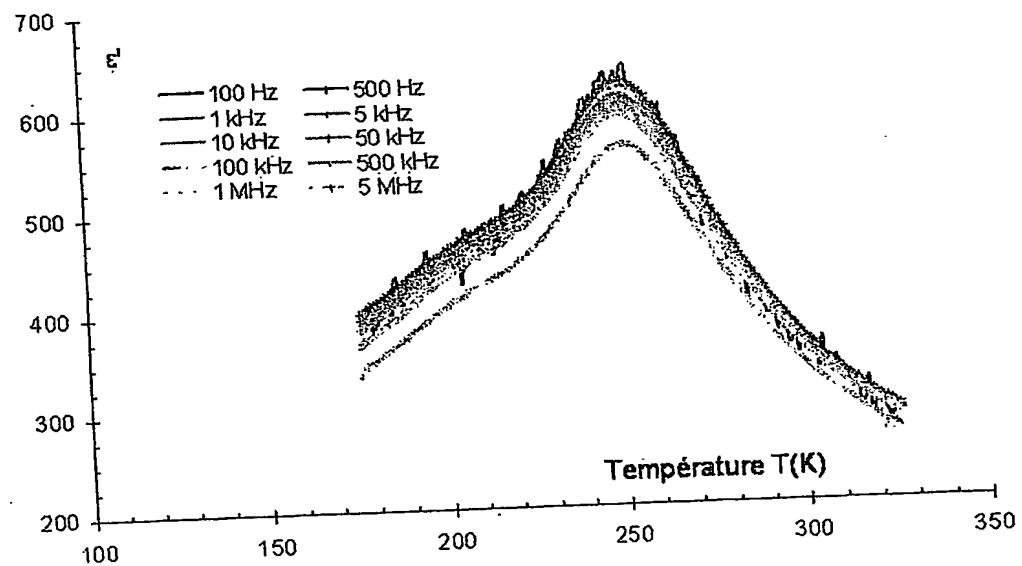


FIG-7

6/7

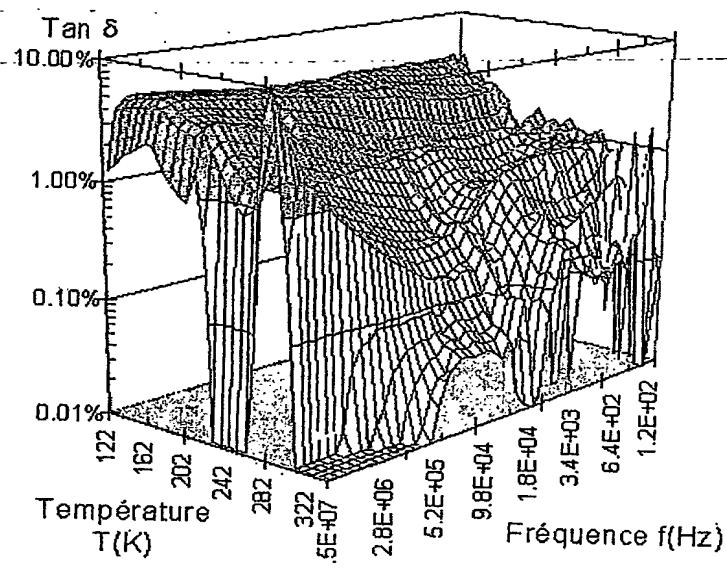


FIG-8A

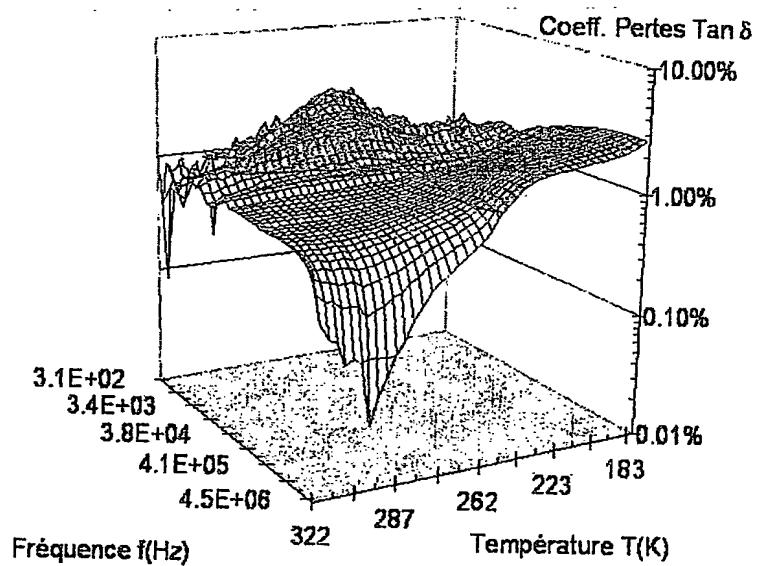


FIG-8B

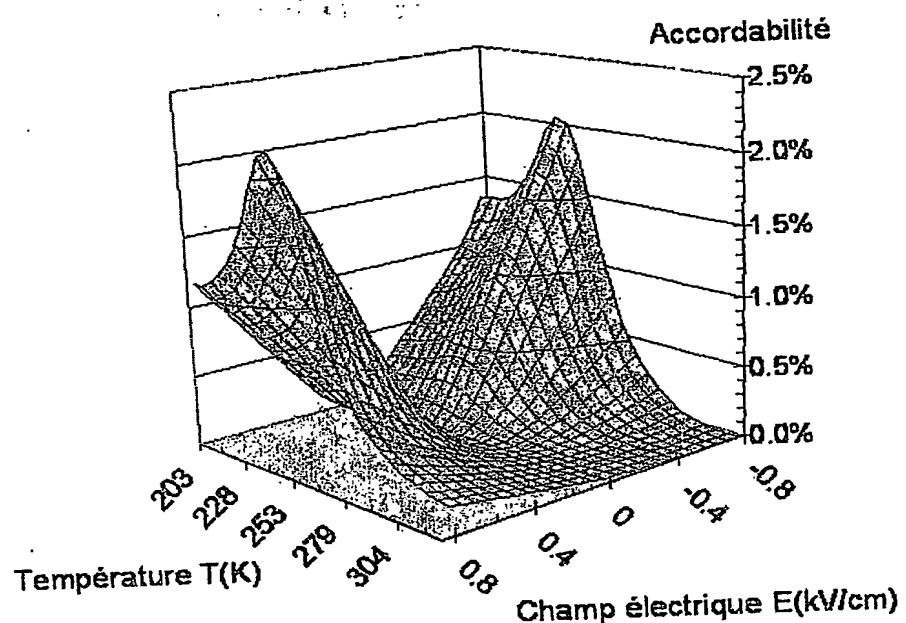


FIG-9

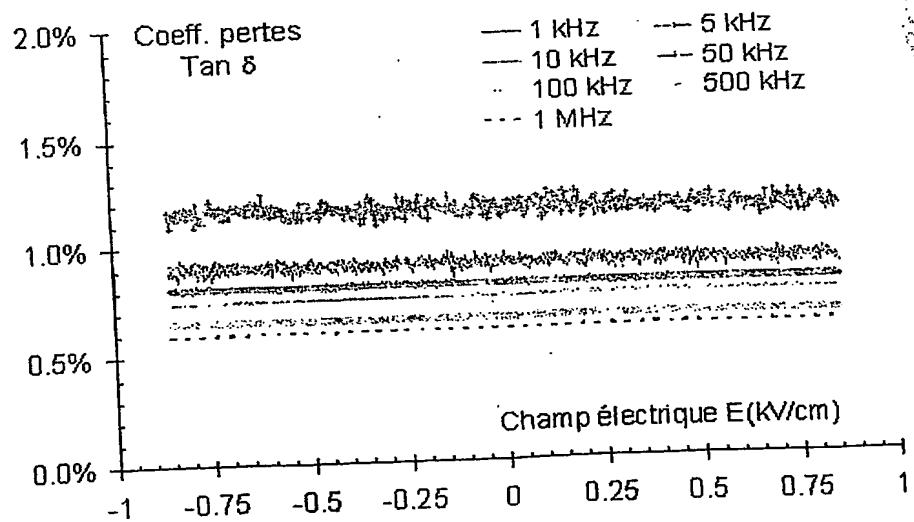


FIG-10

**BREVET D'INVENTION**

**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1 / 2 ..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 270601

|  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
|--|----------------------|-------------------------------------|------------|--|---------|--|-------------------------------------|----------------|-----|-------------------------------|----------------------|--------------|-------------------------------------|--|-----------|
| <b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>   |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b> 240964 D21479 MAA 0312086  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| Procédé d'obtention d'un matériau composite ferroélectrique  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) : 3, rue Michel Ange 75016 PARIS - FRANCE  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>   |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td><b>Nom</b></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>CANSELL François, Pierre, Michel</td> </tr> <tr> <td rowspan="2"><b>Adresse</b></td> <td>Rue</td> <td>24, avenue Fanning Lafontaine</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33600 PESSAC</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td></td> </tr> </table>  |                      | <input checked="" type="checkbox"/> | <b>Nom</b> |  | Prénoms |  | CANSELL François, Pierre, Michel    | <b>Adresse</b> | Rue | 24, avenue Fanning Lafontaine | Code postal et ville | 33600 PESSAC | Société d'appartenance (facultatif) |  |           |
| <input checked="" type="checkbox"/>  | <b>Nom</b>           |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| Prénoms  |                      | CANSELL François, Pierre, Michel    |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <b>Adresse</b>   | Rue                  | 24, avenue Fanning Lafontaine       |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
|  | Code postal et ville | 33600 PESSAC                        |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td><b>Nom</b></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>AYMONIER Cyril, Gérard, Jacques</td> </tr> <tr> <td rowspan="2"><b>Adresse</b></td> <td>Rue</td> <td>22, rue Robert Malsan</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>33130 BEGLES</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td></td> </tr> </table>           |                      | <input checked="" type="checkbox"/> | <b>Nom</b> |  | Prénoms |  | AYMONIER Cyril, Gérard, Jacques     | <b>Adresse</b> | Rue | 22, rue Robert Malsan         | Code postal et ville | 33130 BEGLES | Société d'appartenance (facultatif) |  |           |
| <input checked="" type="checkbox"/>  | <b>Nom</b>           |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| Prénoms  |                      | AYMONIER Cyril, Gérard, Jacques     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <b>Adresse</b>   | Rue                  | 22, rue Robert Malsan               |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
|  | Code postal et ville | 33130 BEGLES                        |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <table border="1"> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td><b>Nom</b></td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2">Prénoms</td> <td>HUBER Christophe, Antoine, Stéphane</td> </tr> <tr> <td rowspan="2"><b>Adresse</b></td> <td>Rue</td> <td>31, rue Erckmann Chatrian</td> </tr> <tr> <td>Code postal et ville</td> <td>67204</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> <td>ACHENHEIM</td> </tr> </table> |                      | <input checked="" type="checkbox"/> | <b>Nom</b> |  | Prénoms |  | HUBER Christophe, Antoine, Stéphane | <b>Adresse</b> | Rue | 31, rue Erckmann Chatrian     | Code postal et ville | 67204        | Société d'appartenance (facultatif) |  | ACHENHEIM |
| <input checked="" type="checkbox"/>  | <b>Nom</b>           |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| Prénoms  |                      | HUBER Christophe, Antoine, Stéphane |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <b>Adresse</b>   | Rue                  | 31, rue Erckmann Chatrian           |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
|  | Code postal et ville | 67204                               |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| Société d'appartenance (facultatif)  |                      | ACHENHEIM                           |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <b>DATE ET SIGNATURE(S)</b><br><b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b><br><b>OU DU MANDATAIRE</b><br><b>(Nom et qualité du signataire)</b>  |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |
| <br>92-1284<br>Christian REPIER   |                      |                                     |            |  |         |  |                                     |                |     |                               |                      |              |                                     |  |           |

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

reçue le 05/11/03

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235\*03

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .2. / 2..**

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 270601



|   |                      |
|---|----------------------|
| <b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>  |                      |
| <b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b> 240964 D21479 MAA 03/2086   |                      |
| <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)   |                      |
| Procédé d'obtention d'un matériau composite ferroélectrique   |                      |
| <b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>   |                      |
| CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) 3, rue Michel Ange 75016 PARIS<br>- FRANCE  |                      |
| <b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>  |                      |
| <b>1</b> Nom ELISSALDE Catherine, Jocelyne  |                      |
| Prénoms   |                      |
| Adresse   | Rue                  |
|   | Code postal et ville |
| Société d'appartenance (facultatif)   |                      |
| <b>2</b> Nom MAGLIONE Mario   |                      |
| Prénoms   |                      |
| Adresse   | Rue                  |
|   | Code postal et ville |
| Société d'appartenance (facultatif)   |                      |
| <b>3</b> Nom  |                      |
| Prénoms   |                      |
| Adresse   | Rue                  |
|   | Code postal et ville |
| Société d'appartenance (facultatif)   |                      |
| S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages. |                      |
| <b>DATE ET SIGNATURE(S)</b>   |                      |
| <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b>  |                      |
| <b>OU DU MANDATAIRE</b>   |                      |
| (Nom et qualité du signataire)  |                      |
| <br>92-12 34<br>Christian TEXIER                     |                      |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.